

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

REMARKS/ARGUMENTS

The amendments to Claims 19 and 26 are supported at specification page 9, middle.
No new matter has been entered.

Attached hereto is the Rule 1.131 Declaration of inventor El Khiati evidencing an invention date for the pending claims that is earlier than the 102(e) date of U.S. 5,990,023 to Siedel (March 11, 1998).¹ This evidence takes the form of French priority document 97/05364 dated April 30, 1997, and French priority document 97/07521 dated June 17, 1997. As the Examiner will note, compositions disclosed in these documents include the chemical species noted in the pending claims in amounts claimed therein. See for example the Table at page 9 of French Document 97/05364 dated April 30, 1997. Of course, Applicants necessarily were in possession of the invention on a date earlier than the date of the priority documents, but these dates are sufficient to antedate Siedel. Thus, this Rule 131 Declaration and associated evidence effectively removes Siedel, and places this application in condition for allowance.

For example, note MPEP 715.02, which states:

GENERAL RULE AS TO GENERIC CLAIMS

A reference or activity applied against generic claims may (in most cases) be antedated as to such claims by an affidavit or declaration under 37 CFR 1.131 showing completion of the invention of only a single species, within the genus, prior to the effective date of the reference or activity (assuming, of course, that the reference or activity is not a statutory bar or a patent, or an application publication, claiming the same invention). See *Ex parte Biesecker*, 144 USPQ 129 (Bd. App. 1964). See, also, *In re Fong*, 288 F.2d 932, 129 USPQ 264 (CCPA 1961); *In re Defano*, 392 F.2d 280, 157 USPQ 192 (CCPA 1968) (distinguishing chemical species of genus compounds

¹ For the Examiner's information, Siedel claims priority to Fed. Rep. Germany 197 10 289.1. A Certificate of Correction to this effect was recently filed.

Application No. 09/242,803
Reply to Office Action of July 11, 2003

from embodiments of a single invention). See, however,
MPEP § 715.03 for practice relative to cases in
unpredictable arts. (emphasis added)

Because the attached Declaration meets this criterion, and in fact shows much more than
what is required in this instance, Applicants respectfully submit that this case is now in
condition for allowance, and early notification to this effect is respectfully requested.

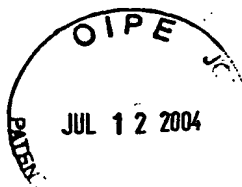
Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Customer Number
22850

Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379



DOCKET NO: 247373US55PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

| | |
|--|------------------------|
| IN RE APPLICATION OF | : |
| NATHALIE EL KHIATI, ET AL. | : EXAMINER: SAMPLE |
| SERIAL NO: 09/242,803 | : |
| FILED: FEBRUARY 24, 1999 | : GROUP ART UNIT: 1755 |
| FOR: SODA-LIME-SILICA GLASS COMPOSITIONS AND APPLICATIONS | : |

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. 1.131

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

I, Nathalie El Khiati, hereby declare:

1. I am an inventor of the above-identified patent application.
2. I understand the French and English languages.
3. I understand that upon entry of the amendment to be submitted in response to the Official Action of July 11, 2003, the only independent claim pending will be claim 19, which will be amended to read as follows:

19. (Currently amended): A silica-soda-lime glass
composition comprising the following components:

| | |
|-------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 55-75% |
| Na ₂ O | 4.5-10 <u>2</u> -8% |

| | |
|--------------------------------|-------|
| CaO | 7-12% |
| Al ₂ O ₃ | 0-7% |
| ZrO ₂ | 0-8% |
| K ₂ O | 0-8% |
| MgO | 0-5% |
| B ₂ O ₃ | 0-3% |

wherein the glass composition has a γ coefficient of between 0.5 and 0.85 N/(mm²·°C), a working point of less than 1200°C, a thermal expansion coefficient α_{20-300} of between 60 and 88 x 10⁻⁷°C⁻¹, and a strain point of greater than 570°C.

3. Attached hereto are copies of French priority document 97/05364 dated April 30, 1997, and French priority document 97/07521 dated June 17, 1997. Specific compositions disclosed in these documents include the components noted in Claim 19 above, in amounts claimed therein.

For Example, French priority document 97/05364 describes, at page 9 in Composition 1, a specific composition having:

| | |
|--------------------------------|------|
| SiO ₂ | 68% |
| Na ₂ O | 5% |
| CaO | 11% |
| Al ₂ O ₃ | 0% |
| ZrO ₂ | 4% |
| K ₂ O | 7.5% |

MgO 0.5%

Similarly, French priority document 97/07521 describes at page 13, in Claim 9, a specific composition having:

| | |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 69.60% |
| Na ₂ O | 7.10% |
| CaO | 10.50% |
| Al ₂ O ₃ | 0.90% |
| ZrO ₂ | 2.60% |
| K ₂ O | 2.90% |
| MgO | 2.00% |

4. The undersigned petitioner declares further that all statements made herein of her own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believe to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of this application or any patent issuing thereon.

Nathalie EL KHIATI



Signature

July 8th 2004

Date



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **10 MARS 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **17 JUN 1997**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **97 07521 -**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75**
DATE DE DÉPÔT **17 JUIN 1997**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur LE CAM Stéphane
SAINT-GOBAIN RECHERCHE
39, Quai Lucien Lefranc
93300 AUBERVILLIERS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale
☒ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 422-5/S-006 références du correspondant SL2 1997044 FR 01 48 39 59 58 téléphone

☐ certificat d'utilité n° date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE ET LEURS APPLICATIONS

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du demandeur ou du mandataire)

39, quai Lucien Lefranc - B.P. 135

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

5

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE

ET LEURS APPLICATIONS

10

L'invention concerne des compositions de verre silico-sodo-calci que aptes à être transformées en ruban de verre dans lequel peuvent être découpées des plaques qui présentent notamment après traitement une résistance à la chaleur.

15

De telles plaques peuvent, plus particulièrement, être utilisées pour réaliser des vitrages anti-feu ou servir de substrats pour la fabrication d'écrans plasma, d'écrans électroluminescents, d'écrans à cathode froide (Field-Emission-Display).

20

L'invention sera plus particulièrement décrite en référence à un vitrage résistant au feu selon les classes de résistance au feu G. Un tel vitrage est constitué d'une feuille de verre trempée thermiquement et possède des propriétés d'un vitrage de sécurité.

25

Des vitrages résistants au feu selon des classes de résistance au feu G ainsi que leurs cadres et leurs fixations doivent résister, lors d'un essai de tenue au feu conforme à la norme DIN 4102 ou à la norme ISO/DIS 834-1, pendant un certain temps au passage du feu et de la fumée. Pendant ce temps, les vitrages ne doivent ni se briser sous l'effet des contraintes qui apparaissent suite aux gradients de température entre la surface du vitrage au contact de la chaleur, et le bord enchâssé, ni dépasser leur point de ramollissement, car ils perdraient leur

30

stabilité et libéreraient ainsi l'ouverture. En fonction du temps en minutes pendant lequel ils résistent au feu, elles sont rangées dans les classes de résistance au feu G 30, G 60, G 90 ou G 120.

En général, les vitrages résistants au feu sont maintenus dans des cadres qui protègent, dans une mesure plus ou moins grande, le bord desdits vitrages contre l'effet de la chaleur. Le gradient de température qui apparaît ainsi entre le milieu du vitrage et le bord engendre des contraintes de traction considérables dans la zone marginale et mène à une destruction des vitrages, si l'on ne prend pas de mesures particulières pour compenser ces contraintes de traction. Ces mesures consistent en une trempe thermique des vitrages permettant d'induire de fortes contraintes initiales de compression dans la zone marginale. La trempe thermique permet de conférer au vitrage des propriétés supplémentaires de verre de sécurité lorsque la trempe est réalisée de telle sorte que, en cas de bris, le vitrage se fragmente en menus morceaux.

L'état de contraintes initiales est habituellement déterminé par le biais de la résistance à la flexion/traction obtenue par la trempe, conformément à la norme DIN 52303 ou à la norme EN 12150. Les expériences ont en l'occurrence révélé la nécessité d'assurer une résistance à la flexion/traction d'au moins 120 N/mm^2 pour que le vitrage résiste aux contraintes de traction engendrées par les gradients de température au niveau du bord. Vu que des vitrages non trempés présentent une résistance de base à la flexion/traction d'environ 50 N/mm^2 , cela signifie qu'il est nécessaire d'augmenter cette résistance, par la trempe, d'au moins 70 N/mm^2 . La valeur de cette augmentation de la résistance à la flexion/traction correspond directement à la valeur des contraintes initiales superficielles de compression.

On peut en outre augmenter le temps de résistance au feu en augmentant la profondeur d'insertion du vitrage dans le cadre. Dans le cas d'une résistance à la flexion/traction du vitrage de 120 N/mm^2 et d'une profondeur d'insertion de 10 mm, le vitrage est par exemple conforme à la classe de résistance au feu G 30, alors qu'une profondeur d'insertion de 20 mm permet d'atteindre la classe de résistance au feu G 90.

Des vitrages en verre flotté habituel (verre de silice à base de soude et de chaux) peuvent être trempés de manière appropriée au moyen d'installations de trempe traditionnelles, vu que ces compositions de verre présentent des coefficients de dilatation thermique relativement élevés supérieurs à $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Le verre flotté habituel permet d'atteindre des résistances à la flexion/traction

pouvant aller jusqu'à 200 N/mm². Sous l'effet des contraintes de traction engendrées par les gradients de température, les vitrages ne se brisent par conséquent pas si la profondeur d'insertion est d'environ 10 mm, mais ils perdent leur stabilité à cause de leur température de ramollissement relativement basse d'environ 730°C. Des vitrages trempés en verre flotté sont donc conformes, dans des conditions d'installation normales, tout au plus à la classe de résistance au feu G 30.

Toutefois, on connaît également des vitrages monolithiques de la classe de résistance au feu G 60 et de classes plus élevées. Ces vitrages sont constitués de compositions de verre ayant une température de ramollissement élevée supérieure à 815°C et présentent, de ce fait, un long temps de résistance lors d'un essai de tenue au feu. Dans ce cas, des verres à base de borosilicate et d'aluminosilicate résistants à la chaleur s'avèrent particulièrement appropriés. Toutefois, ces types de verre doivent également être trempés par voie thermique pour pouvoir résister aux fortes contraintes de traction qui apparaissent dans la zone marginale lors d'un essai de tenue au feu.

L'emploi de la trempe thermique pour des vitrages coupe-feu dont les compositions de verre sont à base de borosilicate ou d'aluminosilicate résistants à la chaleur est connu de par les documents DE 23 13 442 B2 et US 3 984 252. Suivant ces documents, seuls conviennent pour la trempe des verres dont le produit de la dilatation thermique α et du module d'élasticité E atteint 1 à 5 kp.cm⁻².°C⁻¹, c'est-à-dire des verres à base de borosilicate ou d'aluminosilicate à dilatation thermique de $\alpha_{20-300} = 30$ à 65.10^{-7} °C⁻¹. Toutefois, la trempe nécessaire au niveau du bord de ces vitrages ne peut être réalisée au moyen des installations de trempe à l'air habituelles, mais fait appel à un procédé particulier dans lequel les vitrages sont disposés, au cours du chauffage, entre des carreaux céramiques légèrement plus petits, de telle sorte que le bord du vitrage dépasse des carreaux céramiques et soit donc refroidi plus rapidement, alors que le milieu du vitrage refroidit plus lentement sous l'effet des carreaux céramiques. La trempe nécessaire au niveau du bord peut certes être obtenue de cette manière, mais les vitrages ainsi fabriqués ne présentent aucune des propriétés du verre de sécurité.

Il est connu de par le document EP-A-638 526 d'utiliser, pour la fabrication de vitrages coupe-feu monolithiques, des compositions de verre qui ont un coefficient de dilatation thermique α compris entre 30 et $60.10^{-7}K^{-1}$, un coefficient φ compris entre 0,3 et 0,5 N/(mm².K), un point de ramollissement (= température pour une viscosité de $10^{7,6}$ Poises) supérieur à 830°C et un point de travail (= température pour une viscosité de 10^4 Poises) comprise entre 1190° et 1260°C. Le coefficient φ ou tension thermique spécifique est la grandeur spécifique au verre calculée à partir du coefficient de dilatation thermique α , du module d'élasticité E et du coefficient de Poisson μ suivant la formule $\varphi = \alpha.E/(1-\mu)$. Des vitrages présentant ces propriétés physiques peuvent acquérir, dans une installation de trempe à l'air traditionnelle, aussi bien les contraintes initiales de compression nécessaires au niveau du bord que les contraintes de trempe exercées sur toute la surface et nécessaires pour obtenir une fragmentation en menus morceaux, de sorte qu'aucune mesure particulière n'est nécessaire pour la trempe et que le processus de fabrication en est ainsi considérablement simplifié. Des vitrages présentant ces propriétés physiques contiennent toutefois nécessairement du B₂O₃, Al₂O₃ et ZrO₂ en des quantités qui compliquent le processus de fusion et le processus de transformation. Ces vitrages ne peuvent ainsi pas être fabriqués suivant le procédé de flottage qui a prouvé sa rentabilité exceptionnelle, étant donné que leur point de transformation est trop élevé et que la fusion requiert en outre des mesures particulières.

On connaît de par le document FR-2 389 582 des compositions de verre à base de borosilicate prévues, certes, pour une utilisation dans des vitrages coupe-feu qui, en raison de leur point de transformation relativement bas, peuvent fondre suivant le procédé de flottage et également être trempés au moyen d'installations de trempe habituelles. Ces verres contiennent toutefois 11,5 à 14,5% de B₂O₃ et présentent en outre des propriétés physiques semblables à celles des verres connus de par le document EP-A-638 526. Même dans le cas de ces verres, les contraintes initiales de compression et la résistance à la flexion/traction pouvant être atteintes par la trempe à l'air sont limitées à des valeurs relativement basses et ces verres présentent de surcroît

les difficultés et inconvénients connus lors de la fusion de verres à base de borosilicate.

5 L'invention a ainsi pour but de nouvelles compositions de verre pour la réalisation de vitrages résistant au feu selon les classes de résistance au feu G qui, d'une part puissent être trempés thermiquement au moyen d'installations classiques et qui, d'autre part puissent être fondus sans problèmes économiques et/ou technologiques et qui puissent être transformés en verre plat selon le procédé « float ».

10 Ce but est atteint selon l'invention par une composition de verre de type silico-sodo-calcique destinée à la fabrication de substrats ou plaques, ladite composition de verre possédant un coefficient φ compris entre 0,5 et 0,85 N/(mm².°C), un point de travail (viscosité = 10⁴ Poises) inférieur à 1200°C et vérifiant la relation :

$$\varphi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

15 Comme énoncé précédemment, le coefficient φ est défini selon la relation:

$$\varphi = \alpha \cdot E / 1 - \mu \text{ avec :}$$

α : coefficient de dilatation

E : module d'élasticité

μ : coefficient de poisson

20 Le module d'élasticité et le coefficient de poisson sont déterminés par le test suivant : une éprouvette de verre de dimensions 100 x 10 mm² et d'épaisseur inférieure à 6 mm est mis en flexion 4 points dont les appuis extérieurs sont séparés de 90 mm et les appuis intérieurs de 30 mm. Une jauge de contrainte est collée au centre de la plaque de verre. On en déduit les
25 déplacements principaux (dans la longueur de la plaque et dans sa largeur). De la force appliquée on calcule la contrainte appliquée. Les relations entre contrainte et déplacements principaux permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

30 La valeur « c/a » est définie par le test de fragilité décrit ci-après : le verre est d'abord recuit afin d'éliminer les contraintes résiduelles. Le verre est porté à son point de recuit (« Annealing Point ») pendant 1 heure puis descendu à 2°C/min à température ambiante. L'éprouvette de verre à tester est indentée sous une charge de 200 g pendant 30 secondes à température ambiante. La

mesure des diagonales de l'empreinte Vickers, ainsi que la taille des fissures radiales (Lawn et Marshall, J. Am. Cer. Soc. 62 - 347-350 (1979) ; Sehgal et al, J. Mat. Sci. Let. 14 - 167-169 (1995)) est réalisée 72 heures après indentation. Le rapport c/a longueur des fissures radiales/demi diagonale est mesuré sur 10 indentations afin d'obtenir une statistique suffisante.

De façon préférée, la composition de verre selon l'invention vérifie :

$$\varphi^2 \cdot c/a > 0,70 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

De préférence encore, le produit $\varphi^2 \cdot c/a$ est supérieur à 1 et de préférence inférieur à 1,8.

10 Dans une réalisation de l'invention et plus particulièrement dans le cas de la réalisation de substrats pour des écrans plasma, la composition possède un strain point supérieur à 570°C et de préférence supérieur à 600°C. Plus particulièrement également pour des applications de type écran plasma, le coefficient φ est compris entre 0,75 et 0,85, et de préférence inférieur à 0,8.

15 Pour des applications vitrage anti-feu, le coefficient φ est avantageusement inférieur à 0,8 et de préférence supérieur à 0,7.

Selon une variante préférée de l'invention, les compositions de verre selon l'invention ont un point de ramollissement (viscosité = $10^{7,6}$ poises) supérieur à 750°C. De préférence également, le point de travail des compositions de verre selon l'invention est inférieur à 1190°C.

20 Dans une variante avantageuse de l'invention, le coefficient de dilatation thermique α_{20-300} des compositions de verre est compris entre 30 et $85 \cdot 10^{-7} \text{°C}$.

Les inventeurs ont su mettre en évidence que des verres présentant les propriétés conformes à l'invention non seulement peuvent fondre relativement bien, mais en plus conviennent particulièrement à la fabrication de vitrages monolithiques résistant au feu, dans la mesure où, même dans le cas de la trempe à l'air traditionnelle, ils présentent une résistance à la flexion/traction nettement supérieure à celle des verres à base de borosilicate et d'aluminosilicate connus pour la fabrication de vitrages résistant au feu. Grâce à leur coefficient de dilatation thermique et à leur coefficient α plus élevés, il est possible, en effet, d'obtenir, au moyen d'installations de trempe habituelles, des résistances à la flexion/traction nettement plus grandes, c'est-à-dire des

contraintes initiales de compression nettement plus fortes, de manière à augmenter sensiblement la résistance à la différence de température pouvant être atteinte entre le bord froid encastré et le milieu du vitrage chaud. En outre, il est apparu que la résistance de ces verres était tout-à-fait suffisante pour
5 satisfaire à la classe de résistance au feu G 30 même dans le cas d'une profondeur d'insertion dans le cadre de 10 mm. Les verres utilisés conformément à l'invention permettent toutefois également d'atteindre les classes supérieures de résistance au feu G 60, G 90 voire même G 120, lorsque le cas échéant, on utilise des vitrages de plus forte épaisseur et un cadre dans
10 lequel ils sont enchâssés plus profondément, c'est-à-dire un cadre qui recouvre le bord du vitrage dans une plus grande mesure, par exemple jusqu'à 25 mm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | |
|----|--------------------------------|-----------|
| | SiO ₂ | 55 - 75 % |
| 15 | Al ₂ O ₃ | 0 - 7 % |
| | ZrO ₂ | 0 - 8 % |
| | Na ₂ O | 5 - 10 % |
| | K ₂ O | 0 - 8 % |
| | CaO | 8 - 12 % |

20 Les compositions de verre selon l'invention présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

A cet égard SiO₂ joue un rôle essentiel. Dans le contexte de l'invention la
25 teneur en SiO₂ ne doit pas excéder environ 75% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessous de 55% en poids de SiO₂, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante.

L'alumine joue un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une
30 certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. De préférence, le pourcentage de Al₂O₃ n'excède pas 5%, et de préférence 3%, notamment pour ne pas augmenter

dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

ZrO_2 joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. ZrO_2 est avantageusement présent avec une teneur supérieure à 1% et ne doit pas excéder 8% sous peine de rendre trop difficile la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de ne pas augmenter la viscosité des verres selon l'invention aux températures élevées, dans les mêmes proportions que SiO_2 et Al_2O_3 . L'oxyde B_2O_3 peut également être présent avec une teneur d'au plus 3%, et de préférence inférieure à 2%. Cet oxyde permet par ailleurs de fluidifier le verre sans abaisser le strain point.

D'une façon globale, la fusion des verres selon l'invention reste dans des limites de températures acceptables, sous réserve que la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeure égale ou inférieure à 75%. Par limites acceptables, il faut entendre que la température du verre correspondant à $\log \eta_{=2}$ ne dépasse pas environ $1550^\circ C$ et de préférence $1510^\circ C$.

Par ailleurs, il est apparu que ces verres conduisent à une faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumino-zircone-silice), habituellement utilisés dans ce type de four. Ces verres garantissent ainsi une optimisation de la durée d'utilisation du four.

D'autre part, les compositions de verre selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à $\log \eta = 3,5$, ce qui est le cas des verres selon l'invention. Cet écart est avantageusement d'au moins $10^\circ C$ à $30^\circ C$. Ces écarts ou paliers de travail qui pourraient paraître « étroits » pour des verres standards silico-sodo-calciques destinés à fabriquer des vitrages, sont ici suffisants pour assurer un formage de qualité sans adopter des conditions trop extrêmes pour le fonctionnement du four. Il s'agit en effet de verres assez particuliers, pour des applications de type haute technologie à haute valeur ajoutée, pour lesquels on peut « se permettre » un contrôle et une adéquation

très précise du fonctionnement du four : on reste dans des paliers de travail « accessibles » sans bouleversement ou prise de risque quant au four.

5 L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est la suivante : les oxydes Na_2O et K_2O permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leurs viscosités aux températures élevées dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes demeure supérieure à 8%, et de préférence supérieure à 10%.

10 Il est également possible de prévoir d'incorporer de l'oxyde de lithium Li_2O dans la composition de verre selon l'invention, notamment en tant qu'agent fondant, dans des teneurs pouvant atteindre 3% et de préférence ne dépassant pas 1%.

15 Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet globalement d'élever la température inférieure de recuisson, c'est la raison pour laquelle la somme de leurs teneurs pondérales doit être au moins égale à 12%. Au-delà de 20% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique. Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites
20 acceptables leurs teneurs pondérales en CaO et MgO ne doivent pas excéder respectivement 11 et 5%. La teneur en MgO est, de préférence, égale ou inférieure à 2%.

MgO , CaO et à un degré moindre SrO permettent d'élever la température inférieure de recuisson ; BaO et SrO permettent d'augmenter la résistance
25 chimique des verres selon l'invention ainsi que leur résistivité. Les alcalino-terreux ont également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées.

Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples présentés ci-après.

30 On réalise une composition de verre comprenant les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | |
|-------------------------|---------|
| SiO_2 | 69,60 % |
| Al_2O_3 | 0,90 % |

| | | |
|---|--------------------------------|---------|
| | ZrO ₂ | 2,60 % |
| | Na ₂ O | 7,10 % |
| | K ₂ O | 2,90 % |
| | CaO | 10,50 % |
| 5 | MgO | 2,00 % |
| | SrO | 3,90 % |
| | Fe ₂ O ₃ | <0,15 % |
| | Autres oxydes | <0,50 % |

La composition de verre présente les propriétés suivantes :

| | | |
|----|---|--|
| 10 | ↪ coefficient φ : | 0,77 N/(mm ² .°C) |
| | ↪ coefficient de dilatation α_{20-300} : | 76,6.10 ⁻⁷ °C ⁻¹ |
| | ↪ module d'élasticité : | 78,6.10 ³ N/mm ² |
| | ↪ coefficient de poisson : | 0,22 |
| | ↪ $\varphi^2.c/a$ | 1,64 MPa ² /°C ² |
| 15 | ↪ Point de ramollissement : | 805°C |
| | ↪ Température de liquidus T_{liq} : | 1160°C |
| | ↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 2$; $T_{\log \eta = 2}$ | 1500°C |
| | ↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 3,5$; $T_{\log \eta = 3,5}$ | 1176°C |
| 20 | ↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 4$; $T_{\log \eta = 4}$ | 1100°C |

Il apparaît tout d'abord, au vu de la température de liquidus, de $T_{\log \eta = 2}$, qui est la température dans le bain de fusion et de $T_{\log \eta = 3,5}$, qui est la température choisie d'entrée du verre sur le bain de métal en fusion, que la composition de verre peut être fondue dans un four de fusion, et que le formage sur bain d'étain (procédé « float ») ne pose pas de problème.

Des feuilles de verre ont ainsi été réalisées avec des épaisseurs comprises entre 5 et 10 mm. Après avoir été soumises à un doucissage au niveau des bords, les feuilles de verre ont été trempées en position horizontale dans une installation de trempe à l'air habituelle.

Les feuilles de verre ont ensuite été enchâssées dans des cadres avec des profondeurs de feuillure variant de 10 mm à 25 mm.

Il s'est avéré que les vitrages ainsi réalisés selon l'invention ont montré lors d'essais de tenue au feu conforme à la norme DIN 4102 ou à la norme ISO/DIS 834-1, qu'ils satisfaisaient aux conditions des classes de résistance au feu G30 à G120 en fonction de leur épaisseur et de la profondeur de la feuillure du cadre.

La composition de verre décrite ci-après qui peut également être fondue et obtenue sous forme d'un ruban selon la technique float, peut également être utilisée pour la réalisation de vitrage anti-feu satisfaisant aux conditions des classes de résistance feu G :

| | | |
|----|--------------------------------|---------|
| | SiO ₂ | 74,40 % |
| | Al ₂ O ₃ | 0,95 % |
| | Na ₂ O | 9,05 % |
| 15 | K ₂ O | 0,45 % |
| | CaO | 9,10 % |
| | MgO | 5,65 % |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,10 % |
| | Autres oxydes | 0,30 % |

Elle présente les propriétés suivantes :

| | | |
|----|---|--|
| | ↳ coefficient φ : | 0,71 N/(mm ² .°C) |
| | ↳ coefficient de dilatation α_{20-300} : | 75,6.10 ⁻⁷ °C ⁻¹ |
| | ↳ module d'élasticité : | 75,4.10 ³ N/mm ² |
| | ↳ coefficient de poisson : | 0,20 |
| 25 | ↳ $\varphi^2.c/a$ | 1,56 MPa ² /°C ² |

REVENDICATIONS

1. Composition de verre de type silico-sodo-calcique destinée à la fabrication de substrats ou plaques, *caractérisée en ce que* la composition de verre possède un coefficient φ compris entre 0,50 et 0,85 N/(mm²°C), un point de travail inférieur à 1200°C *et en ce qu'elle* vérifie la relation :

$$\varphi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

2. Composition de verre selon la revendication 1, *caractérisée en ce qu'elle* vérifie la relation :

$$0,70 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2 < \varphi^2 \cdot c/a$$

3. Composition de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, *caractérisée en ce qu'elle* possède un point de ramollissement supérieur à 750°C.

4. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 3, *caractérisée en ce qu'elle* possède un strain point supérieur à 570°C et de préférence supérieur à 600°C.

5. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 4, *caractérisée en ce que* le point de travail est inférieur à 1190°C.

6. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 5, *caractérisée en ce que* le coefficient de dilatation thermique α_{20-300} est compris entre 60 et $85 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.

7. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, *caractérisée en ce qu'elle* comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | |
|----|--------------------------------|-----------|
| | SiO ₂ | 55 - 75 % |
| 25 | Al ₂ O ₃ | 0 - 7 % |
| | ZrO ₂ | 0 - 8 % |
| | Na ₂ O | 5 - 10 % |
| | K ₂ O | 0 - 8 % |
| | CaO | 8 - 12 % |

8. Composition de verre selon la revendication 7, *caractérisée en ce qu'elle* vérifie, en proportions pondérales :

$$12\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20\%$$

9. Composition de verre selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | |
|----|--------------------------------|---------|
| | SiO ₂ | 69,60 % |
| 5 | Al ₂ O ₃ | 0,90 % |
| | ZrO ₂ | 2,60 % |
| | Na ₂ O | 7,10 % |
| | K ₂ O | 2,90 % |
| | CaO | 10,50 % |
| 10 | MgO | 2,00 % |
| | SrO | 3,90 % |
| | Fe ₂ O ₃ | <0,15 % |
| | Autres oxydes | <0,50 % |

10. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | |
|----|--------------------------------|---------|
| | SiO ₂ | 74,40 % |
| | Al ₂ O ₃ | 0,95 % |
| | Na ₂ O | 9,05 % |
| 20 | K ₂ O | 0,45 % |
| | CaO | 9,10 % |
| | MgO | 5,65 % |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,10 % |
| | Autres oxydes | 0,30 % |

25 11. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est susceptible d'être transformée en ruban de verre selon le procédé float de coulée sur un bain d'étain en fusion.

30 12. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication de vitrage monolithiques résistant au feu selon les classes de résistance au feu G.

13. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication de substrats pour écrans émissifs de type écran plasma, écran électroluminescent ou écran à

- 14 -

cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **10 MARS 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département

Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

30 MAR 1997

97 05364 -

75

30 MAR 97

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Stéphane LE CAM

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

39, Quai Lucien Lefranc

93300 AUBERVILLIERS

n° du pouvoir permanent 422-5/S-006 références du correspondant SL2 1997029 FR téléphone 01 48 39 59 58

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☒ différé

☐ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE ET LEURS APPLICATIONS

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - à l'impression)

39, quai Lucien Lefranc - B.P. 135

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

[illegible][illegible]

5

COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE ET LEURS APPLICATIONS

10

La présente invention a pour objet des compositions de verre aptes à être transformées en ruban de verre dans lequel peuvent être découpées des
15 plaques, qui résistent bien à la chaleur. Ces plaques peuvent plus particulièrement être utilisées pour réaliser des vitrages anti-feu ou servir de substrats pour la fabrication d'écrans plasma, d'écrans électroluminescents et d'écrans à cathode froide (Field-Emission-Displays).

Le verre utilisé au départ pour réaliser de tels substrats est un verre
20 appartenant à la famille des verres silico-sodo-calciques, couramment utilisés pour fabriquer des vitrages destinés aux bâtiments ou aux véhicules automobiles. Si ce type de verre donne globalement satisfaction quant à sa résistance chimique, à la planéité, sa tenue en température laisse parfois à désirer.

25 Lors de la fabrication des écrans émissifs du type écrans plasma, le substrat est soumis à plusieurs traitements thermiques qui ont pour but de stabiliser les dimensions dudit substrat et de fixer une série de couches de différents composés, tels que des émaux, déposées sur sa surface. La fixation de ces couches d'épaisseurs plus ou moins importantes nécessite que le
30 substrat soit porté à des températures supérieures à 550°C. Si le coefficient de dilatation du verre silico-sodo-calcique utilisé est du même ordre de grandeur que celui des composés déposés sur sa surface, sa tenue en

température est insuffisante et il est nécessaire de la poser sur une dalle rectifiée lors des traitements thermiques pour éviter toute déformation.

Les verres utilisés pour la fabrication de vitrages anti-feu appartiennent généralement à la famille des verres borosilicates. Ces verres, qui présentent
5 une très bonne résistance à la chaleur et au choc thermique, se caractérisent généralement par un faible coefficient de dilatation. Cette dernière caractéristique ne permet pas de développer dans ces verres de fortes contraintes par trempe thermique, et l'augmentation de leur résistance mécanique par ce moyen s'en trouve limitée.

10 De nouvelles familles de compositions de verre ont été mises au point et décrites dans le brevet WO-96/11887, afin de pallier à ces inconvénients, notamment afin de pouvoir fabriquer des plaques ou substrats à déformation quasiment nulle lors de traitements thermiques de l'ordre de 550 à 600°C et aptes à présenter, par trempe thermique, des niveaux de contraintes
15 comparables à ceux obtenus avec du verre silico-sodo-calcique standard.

Il apparaît toutefois que ces verres peuvent présenter des casses lors du dépôt de certaines couches, y compris lorsque les méthodes de dépôt de ces
couches conduisent à des températures locales du verre ne dépassant pas une centaine de degrés Celsius.

20 Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission de remédier à ces casses qui bien que peu fréquentes, perturbent les installations de fabrication.

L'invention a pour but de nouvelles compositions de verre permettant de fabriquer des substrats dont la déformation reste quasi-nulle lorsqu'ils sont soumis à des températures de l'ordre de 600°C et qui ne se détériorent pas
25 lors du dépôt de couches à leur surface, c'est-à-dire qui ne se cassent pas immédiatement et qui ne présentent pas de défaut pouvant conduire à une casse ultérieure.

Ce but est atteint selon l'invention par une composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables, ladite
30 composition de verre possédant un coefficient ϕ inférieur 0,84 N/(mm².°C), sa température inférieure de recuisson (strain point) étant supérieure à 507°C et sa résistivité électrique étant telle que $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$ soit supérieur à 6,6. Le coefficient ϕ est défini selon la relation : $\phi = \alpha E / (1 - \mu)$ avec :

α : coefficient de dilatation
E : module d'élasticité
 μ : coefficient de poisson.

Il est communément admis que le verre n'a plus aucun comportement visqueux au-dessous d'une température caractéristique appelée température inférieure de recuisson (strain point), qui correspond à une viscosité de l'ordre de $10^{14,5}$ poises. De ce fait, cette température est un point de repère intéressant pour évaluer la tenue en température d'un verre.

Il s'est avéré lors des essais que notamment la combinaison de ces valeurs de températures inférieures de recuisson et du coefficient ϕ autorisent la réalisation de substrat ou plaque thermiquement stable et ne subissant aucune détérioration ou casse durant les phases de traitement pour le dépôt de couches. Les valeurs de résistivité électrique limitent notamment la diffusion dans le verre par exemple d'ions argent contenus dans les couches déposées à la surface du substrat.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le coefficient de dilatation de la composition de verre, mesuré de manière connue par des écarts de dilatation à des températures de 25°C et 300°C, est compris entre 65 et $88 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. De telles valeurs sont intéressantes notamment pour leur compatibilité avec celles des frites de verre habituellement utilisées pour réaliser par exemple des barrières pour les écrans plasma.

De préférence encore, le coefficient de dilatation est compris entre 80 et $85 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Une composition de verre plus particulièrement avantageuse selon l'invention, notamment en termes de résistance à des casses thermiques et de coût présente un coefficient ϕ inférieur à $0,8 \text{ N}/(\text{mm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ et de préférence encore supérieur à $0,7 \text{ N}/(\text{mm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$.

Egalement pour diminuer le coût de la composition de verre, celle-ci présente avantageusement une température inférieure de recuisson (strain point) inférieure à 590°C et de préférence inférieure à 580°C.

Avantageusement encore et notamment pour diminuer la compaction du substrat lors de traitement à des températures relativement élevées, la composition de verre présente une température inférieure de recuisson (strain

point) supérieure à 530°C et de préférence supérieure à 550°C. De telles valeurs de températures inférieures de recuisson autorisent une bonne maîtrise et une bonne précision des dépôts pouvant être effectués à des températures de l'ordre de 600°C.

- 5 De préférence encore la résistivité électrique de la composition de verre selon l'invention est telle que $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$ est supérieure à 8 ; cela permet de mieux prévenir encore la diffusion dans le verre d'ions provenant des couches déposées.

- 10 Selon une réalisation préférée de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 55 - 75 % |
| Al ₂ O ₃ | 0 - 5 % |
| ZrO ₂ | 3 - 8 % |
| Na ₂ O | 4,5 - 8 % |
| K ₂ O | 3,5 - 7,5 % |
| CaO | 7 - 11 % |

- 15 Les compositions de verre selon l'invention présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

- 20 A cet égard SiO₂ joue un rôle essentiel. Dans le contexte de l'invention la teneur en SiO₂ ne doit pas excéder environ 75% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessous de 55% en poids de SiO₂, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante.

- 25 L'alumine joue un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de Al₂O₃ ne doit pas excéder 5%, et de préférence 3%, notamment pour ne pas augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

ZrO₂ joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de

la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de ZrO_2 ne doit pas excéder 8% sous peine de rendre trop difficile la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de ne pas augmenter la viscosité des verres selon l'invention aux températures élevées, dans les mêmes proportions que SiO_2 et Al_2O_3 . L'oxyde B_2O_3 peut également être présent avec une teneur d'au plus 3%, et de préférence inférieure à 2%. Cet oxyde permet de fluidifier le verre sans abaisser le strain point.

D'une façon globale, la fusion des verres selon l'invention reste dans des limites de températures acceptables, sous réserve que la somme des teneurs des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 demeure égale ou inférieure à 75%. Par limites acceptables, il faut entendre que la température du verre correspondant à $\log \eta_{=2}$ ne dépasse pas environ $1550^\circ C$ et de préférence $1510^\circ C$.

Par ailleurs, il est apparu que ces verres conduisent à une faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumine-zircone-silice), habituellement utilisés dans ce type de four. Ces verres garantissent ainsi une optimisation de la durée d'utilisation du four.

D'autre part, les compositions de verre selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à $\log \eta = 3,5$, ce qui est le cas des verres selon l'invention. Cet écart est avantageusement d'au moins $10^\circ C$ à $30^\circ C$. Ces écarts ou paliers de travail qui pourraient paraître « étroits » pour des verres standards silico-sodo-calciques destinés à fabriquer des vitrages, sont ici suffisants pour assurer un formage de qualité sans adopter des conditions trop extrêmes pour le fonctionnement du four. Il s'agit en effet de verres assez particuliers, pour des applications de type haute technologie à haute valeur ajoutée, comme les écrans plasma où l'on peut « se permettre » un contrôle et une adéquation très précise du fonctionnement du four : on reste dans des paliers de travail « accessibles » sans bouleversement ou prise de risque quant au four.

L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est

la suivante : les oxydes Na_2O et K_2O permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leurs viscosités aux températures élevées dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes demeure supérieure à 8%, et de préférence supérieure à 10%. Par rapport à un verre silico-sodo-calcique ordinaire, la présence simultanée de ces deux oxydes dans les verres selon l'invention, parfois dans des proportions voisines, permet d'augmenter considérablement leur résistance chimique, plus précisément leur résistance hydrolytique, ainsi que leur résistivité électrique. L'augmentation de la résistivité électrique des verres permet de diminuer la diffusion d'ions, par exemple d'argent, dans le verre provenant des couches déposées à la surface des substrats, notamment dans le cas de la réalisation d'écrans plasma. L'augmentation de la résistivité électrique des verres est également intéressante dans certaines applications, plus précisément lorsqu'ils servent de substrat pour les écrans à cathode froide. Dans ces écrans prennent naissance des champs électriques de surface qui provoquent une concentration localisée d'électrons. Cette concentration peut provoquer en réaction une migration indésirable des alcalins si la résistivité du verre est insuffisante, comme dans le cas d'un verre silico-sodo-calcique ordinaire.

Si les deux types d'oxydes alcalins Na_2O et K_2O sont nécessaires, en revanche, s'il l'on veut en augmenter la teneur globale, il est préférable de favoriser une augmentation en K_2O , qui présente l'avantage de fluidifier le verre sans abaisser le strain point, sans être donc trop pénalisant sur les propriétés de dureté du verre après formage. De plus, K_2O favorise une diminution du module d'élasticité dans les compositions de verre selon l'invention. On prévoit ainsi avantageusement, de préférence, un rapport de pourcentages pondéraux $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ d'au moins 1,2, et de préférence d'au moins 1,4.

Il est également possible de prévoir d'incorporer de l'oxyde de lithium Li_2O dans la composition de verre selon l'invention, notamment en tant qu'agent fondant, dans des teneurs pouvant atteindre 3% et de préférence ne dépassant pas 1%.

Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet globalement d'élever la température inférieure de recuisson, c'est la raison pour laquelle la somme de leurs teneurs pondérales doit être au moins égale à 12%. Au-delà de 20% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique. Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites acceptables leurs teneurs pondérales en CaO et MgO ne doivent pas excéder respectivement 11 et 5%. La teneur en MgO est, de préférence, égale ou inférieure à 2%.

10 MgO, CaO et à un degré moindre SrO permettent d'élever la température inférieure de recuisson ; BaO et SrO permettent d'augmenter la résistance chimique des verres selon l'invention ainsi que leur résistivité. Les alcalino-terreux ont également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées.

15 BaO est toutefois présent de préférence avec une teneur inférieure à 2% ; ces faibles teneurs permettent de limiter la formation de cristaux de sulfate de baryum BaSO_4 , qui s'avère pénalisante sur le plan de la qualité optique. Si une absence totale de BaO n'est pas exclue, une faible teneur est préférée du fait des propriétés de BaO précédemment énoncées. Lorsque BaO est présent, il est encore possible d'adapter légèrement les conditions de traitements thermiques du substrat pour les rendre défavorables à la formation de cristaux de BaSO_4 .

25 Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples rassemblés dans le tableau joint en annexe.

Dans ce tableau, sont regroupées, pour chacun de ces exemples, les formulations chimiques avec les teneurs exprimées en pourcentages pondéraux, les valeurs de coefficient ϕ exprimées en $\text{N}/(\text{mm}^2 \cdot ^\circ\text{C})$, les valeurs de température inférieure à la température de recuisson des verres (dite strain point) $T_{i,r}$, les coefficients de dilatation thermique $\alpha_{(25-300^\circ\text{C})}$ des verres en $^\circ\text{C}^{-1}$, le log de leurs résistivités en ohm.cm $\log \rho$, leurs températures de liquidus T_{liq} , leurs températures à des viscosités en poises correspondant respectivement à

$\log \eta = 2$ et $\log \eta = 3,5$, $T_{\log \eta = 2}$ et $T_{\log \eta = 3,5}$. Toutes les températures sont exprimées en degrés Celsius.

Des essais réalisés et/ou des données de l'annexe, et plus particulièrement des trois dernières lignes, lorsque les mesures ont été faites, qui indiquent des températures correspondant pour la première, à la viscosité $T_{\log \eta = 2}$, qui est la température dans le bain de fusion, pour la seconde à la viscosité $T_{\log \eta = 3,5}$ qui est la température choisie d'entrée du verre sur le bain de métal en fusion et enfin pour la troisième au liquidus, on vérifie tout d'abord que les verres selon l'invention peuvent être fondus dans un four de fusion et que leur formage sur bain d'étain ne pose pas de problème.

Des verres selon l'invention ont ainsi pu être obtenus selon la technique float sous la forme de ruban d'épaisseur contrôlée, pouvant varier de 0,5 à 10 mm. Des feuilles de verre ont ensuite été découpées au format voulu, et soumises à un traitement thermique ayant notamment pour objet de stabiliser les dimensions desdites feuilles. Sur ces feuilles ont ensuite été déposées des couches telles que celles conduisant à la réalisation d'écrans plasma.

Tout d'abord, les substrats ont montré une stabilité thermique tout à fait satisfaisante. Par ailleurs, au cours des traitements de dépôt de couches, il n'est apparu aucune casse desdits substrats.

Les compositions de verre ainsi présentées selon l'invention satisfont donc aux exigences fixées, c'est-à-dire qu'elles permettent de réaliser des substrats ou plaques stables thermiquement et présentant une résistance aux casses thermiques accrue par rapport aux verres déjà connus.

ANNEXE

| Composition | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | 68 | 65 | 64,5 | 65 | 67,5 | 64,5 | 66 | 65 | 69 | 67,5 | 69,5 | 70 |
| Al ₂ O ₃ | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0,5 |
| ZrO ₂ | 4 | 7,5 | 7 | 6 | 3 | 6,5 | 6,5 | 6,5 | 4 | 4,5 | 3 | 3 |
| Na ₂ O | 5 | 5 | 5 | 5,5 | 5 | 7,5 | 7 | 9 | 6 | 5 | 6,5 | 6,5 |
| K ₂ O | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7 | 5,5 | 4,5 | 4 | 4 | 6 | 3,5 | 3,5 |
| CaO | 11 | 11 | 11 | 10,5 | 10,5 | 10 | 11 | 9,5 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| MgO | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1,5 |
| BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SiO | 4 | 4 | 4 | 3,5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3,5 | 3,5 | 4 |
| φ | 0,75 | 0,79 | 0,79 | 0,79 | 0,75 | 0,79 | 0,8 | 0,8 | 0,74 | 0,76 | 0,75 | 0,73 |
| T _{i.r.} | 580 | 583 | 581 | 582 | 573 | 567 | 570 | 558 | - | - | - | - |
| logp (250°C) | - | - | - | - | - | 7,9 | - | - | - | - | - | - |
| α | 82 | 81 | 81 | 81 | 81 | 79,8 | 80,1 | 83,2 | 78,1 | 77,4 | 73,1 | 75,5 |
| Tlogη = 2 | 1496 | 1491 | 1497 | 1491 | 1498 | 1500 | 1490 | 1480 | 1490 | 1485 | 1500 | 1498 |
| Tlogη = 3,5 | 1171 | 1186 | 1189 | 1186 | 1171 | 1185 | 1175 | 1170 | 1170 | 1173 | 1180 | 1169 |
| T _{liq} | - | - | - | - | - | 1120 | 1140 | 1090 | - | - | - | - |

“.” : valeur non mesurée

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de substrat ou de plaque thermiquement stable, **caractérisée en ce qu'elle** possède un coefficient ϕ inférieur à 0,84, **en ce que** sa température inférieure de recuisson (strain point) est supérieure à 507°C, **et en ce que** sa résistivité électrique est telle que $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$ soit supérieure à 6,6.

2. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** son coefficient de dilatation est compris entre 65 et $88.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ et de préférence compris entre 80 et $85.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

10 3. Composition de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le coefficient ϕ est inférieur à 0,8 et de préférence supérieur à 0,75.

4. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa température inférieure de recuisson (strain point) est comprise entre 530 et 590°C et de préférence entre 550 et 580°C.

15 5. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa résistivité électrique est telle que $\log \rho$ (250°C) est supérieure à 8.

20 6. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | | |
|--------------------------------|-----|-------|---|
| SiO ₂ | 55 | - 75 | % |
| Al ₂ O ₃ | 0 | - 5 | % |
| ZrO ₂ | 3 | - 8 | % |
| Na ₂ O | 4,5 | - 8 | % |
| K ₂ O | 3,5 | - 7,5 | % |
| CaO | 7 | - 11 | % |

7. Composition de verre selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** satisfait au pourcentage pondéral suivant :

25 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,2$ et de préférence $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,4$.

8. Composition de verre selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie, en proportions pondérales :

$$12\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20\%$$

9. Composition de verre selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisée en ce que** la teneur pondérale en BaO est inférieure à 2%.

5 10. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est susceptible d'être transformée en ruban de verre selon le procédé float de coulée sur un bain d'étain en fusion.

10 11. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication de substrats pour écrans émissifs de type écran plasma, écran électroluminescent ou écran à cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

REVENDECATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de substrat ou de plaque thermiquement stable, **caractérisée en ce qu'elle** possède un coefficient ϕ inférieur à 0,84, **en ce que** sa température inférieure de recuisson (strain point) est supérieure à 507°C, **et en ce que** sa résistivité électrique est telle que $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$ soit supérieure à 6,6.

2. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** son coefficient de dilatation est compris entre 65 et $88.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$ et de préférence compris entre 80 et $85.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

3. Composition de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le coefficient ϕ est inférieur à 0,8 et de préférence supérieur à 0,7.

4. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa température inférieure de recuisson (strain point) est comprise entre 530 et 590°C et de préférence entre 550 et 580°C.

5. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa résistivité électrique est telle que $\log \rho (250^{\circ}\text{C})$ est supérieure à 8.

6. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

| | | | |
|--------------------------------|-----|-------|---|
| SiO ₂ | 55 | - 75 | % |
| Al ₂ O ₃ | 0 | - 5 | % |
| ZrO ₂ | 3 | - 8 | % |
| Na ₂ O | 4,5 | - 8 | % |
| K ₂ O | 3,5 | - 7,5 | % |
| CaO | 7 | - 11 | % |

7. Composition de verre selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** satisfait au pourcentage pondéral suivant :

$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,2$ et de préférence $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,4$.

8. Composition de verre selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie, en proportions pondérales :

$$12\% \leq \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20\%$$

9. Composition de verre selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisée en ce que** la teneur pondérale en BaO est inférieure à 2%.

5 10. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est susceptible d'être transformée en ruban de verre selon le procédé float de coulée sur un bain d'étain en fusion.

10 11. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication de substrats pour écrans émissifs de type écran plasma, écran électroluminescent ou écran à cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.